

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-5161

(43) 公開日 平成7年(1995)1月10日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 1 N 30/48

C 0 8 L 83/10

識別記号

L 8310-2J

L R R

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平4-326039

(22) 出願日 平成4年(1992)11月10日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年5月11日、
社団法人高分子学会発行の「第41回高分子学会年次大
会」に発表

(71) 出願人 391012914

平山 忠一

熊本県熊本市下南部3-11-63

(71) 出願人 000117858

伊原 博隆

熊本県熊本市高平3丁目21-9

(72) 発明者 平山 忠一

熊本県熊本市下南部3-11-63

(72) 発明者 伊原 博隆

熊本県熊本市高平3-21-9

(72) 発明者 向井 達也

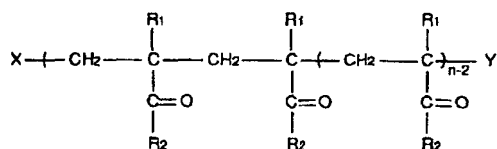
熊本県熊本市黒髪5-35-11

(54) 【発明の名称】 高性能液体クロマトグラフィー用充填剤

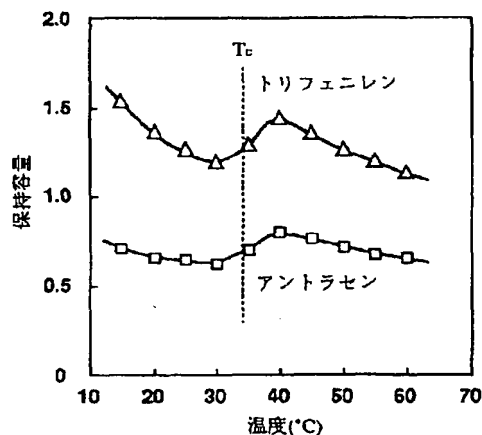
(57) 【要約】

【構成】 一般式化1 (式中のR₁は水素原子又はメチル基を示す。R₂は少なくとも(CH₂)_mCH₃を含み、mが3~21、nが2~200を示す。) で表される重合物の末端のXを介してシリカゲルに結合した逆相分配クロマトグラフィー用充填剤。

【化1】



【効果】 本発明の充填剤は、分子配向性を利用した分子の形状を識別する逆相分配クロマトグラフィーを提供する。更に、当該充填剤は溶質分子との好ましくないπ-π相互作用を示さず、更に、分子配向度の変化を利用して、溶質の保持時間を制御することができる。

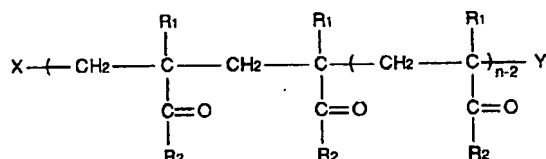


【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(化1)からなる重合体が、末端*

*のXを介して結合したシリカゲル粒子。

【化1】



【請求項2】 化1中のnが2~200からなる請求項1記載の粒子。

【請求項3】 化1中のR₂が少なくとも、化学構造において(CH₂)_mCH₃基を含み、mが3~21である請求項1記載の粒子。【請求項4】 化1中のR₁が水素原子あるいはメチル基である請求項1記載の粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な逆相分配クロマトグラフィー用充填剤に関する。

【0002】

【従来の技術】液体クロマトグラフィーは、一般に有機化合物、医薬、食品などの分析、分離などにおいて広範囲に渡り利用されている。特に、逆相分配クロマトグラフィーは、対象とする化合物の範囲が広く、分離の機構が単純なために、優れた方法として注目されている。従来の逆相分配クロマトグラフィー用の充填剤としては、例えばシリカゲル表面をオクチル基又はオクタデシル基などにより非極性化された充填剤が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記シリカゲル粒子のような充填剤では、分離がシリカゲル上に導入された非極性相と溶離相との間の極性の差だけを利用して行なわれるため、分離対象物質の極性が互いに類似している場合には、良好な分離が達成できない欠点があった。また、分離対象物質の極性が著しく異なる場合や低い場合には、充填剤への過剰な保持が観察され、この場合、分析時間を短縮するためにグラジエント溶出と呼ばれる特殊な分離操作が必要となり、操作が煩雑となる問題点もあった。

【0004】一方、シリカゲルを非極性化する方法として、ビフェニル基のような芳香族性の剛直な分子を導入した例が報告されており、この場合、分離が極性の差だけではなく、分子の芳香族性や形状の差を識別して行なわれている。しかしながら、一般に、充填剤の芳香族性はクロマトグラフィーにおけるピークテーリングの原因となり、好ましくないとされている。例えば、液体クロマトグラフィー用充填剤として、芳香族性の高いスチレンージビニルベンゼン共重合体粒子が知られており、イオン交換体やゲル浸透クロマトグラフィー用充填剤としての利用はあるものの、逆相分配クロマトグラフィー用

充填剤としての利用は極めて限定されている。これは、スチレンージビニルベンゼン共重合体の芳香族性と溶質のπ電子との間のπ-π相互作用に基づくピークテーリングがしばしば問題となるからである。

【0005】本発明の目的は、芳香族性の非極性相を用いることなく、分子の形状を識別する逆相分配クロマトグラフィー用充填剤を提供することにある。これは、シリカゲルに担持される非極性相が分子配向性を有することによって達成される。本発明のもう一つの目的は、担持される非極性相が重合体であり、同重合物の片方の末端がシリカゲルに結合した充填剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一般式(化1)

【化1】(式中、R₁は水素原子又はメチル基を示す。R₂は少なくとも(CH₂)_mCH₃を含み、mが3~21、好ましくは8~21を示す。nは2~200、好ましくは5~50を示す。)で表される重合物が、末端のXを介してシリカゲルに結合した逆相分配クロマトグラフィー用充填剤が提供される。

【0007】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の逆相分配クロマトグラフィー用充填剤は、化1で表すことができる重合物が、末端のXを介してシリカゲルに結合させることによって得られる充填剤である。

【0008】化1中のR₁は水素原子又はメチル基である。R₂は炭素数4~22までのアルキル基を含む置換基である。前記R₂の炭素数が4未満の場合には、疎水性が小さすぎるために、逆相分配クロマトグラフィー用充填剤として保持能力が小さくなり、分離性能が悪く好ましくない。また、前記R₂は炭素数が大きいほど、R₂間の分子配向性は高くなり、結果として分離能も高くなるが、炭素数23以上の化合物は原料の入手が難しく、融点が高すぎるために重合物を得にくいなどの問題があり、実用性に乏しい。前記一般式(化1)で表されるR₂としては、例えばブチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基などの長鎖アルコールのエステル残基やブチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、デシルアミノ基、ドデシルアミノ基、テトラデシルアミノ基、ヘキサデシルアミノ基、オクタデシルア

ミノ基などの長鎖アミンによるアミド残基などを好ましく挙げることができ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。

【0009】化1中のXは、化1で表される重合物をシリカゲルに結合させるための官能基であり、例えばプロピルトリメトキシシリル基のように直接シリカゲルと反応し、結合するものがよい。しかしながら、シリカゲルを予めアミノ化あるいはカルボキシル化やヒドロキシル化している場合には、前記Xにはカルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基を含む置換基を利用することができ、この場合、ジシクロヘキシルカルボジイミドのような縮合剤を用いて、化1で表される重合物をシリカゲルに結合させることができる。化1中のYは、特にクロマトグラフィー特性に影響を与えない残基であれば差しつかえなく、水素原子が好ましく挙げられる。

【0010】本発明において、化1で表される重合物は、最も簡便には、前記R₁とR₂の条件を満たす化2で表されるモノマーをタクソゲンとし、化3で表すテローゲンを用いたテロメリゼーション法によって得られる。

【0011】

【化2】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{CO}-\text{R}_2$

【0012】

【化3】 $\text{X}-(\text{CH}_2)_p-\text{Y}$

【0013】前記R₁とR₂の条件を満たす化2で表されるタクソゲンとしては、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘキシルアクリルアミド、ヘキシルメタクリルアミド、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、オクチルアクリルアミド、オクチルメタクリルアミド、デシルアクリレート、デシルメタクリレート、デシルアクリルアミド、デシルメタクリルアミド、ドデシルアクリレート、ドデシルメタクリレート、ドデシルアクリルアミド、ドデシルメタクリルアミド、テトラデシルアクリレート、テトラデシルメタクリレート、テトラデシルアクリルアミド、テトラデシルメタクリルアミド、ヘキサデシルアクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、ヘキサデシルアクリルアミド、ヘキサデシルメタクリルアミド、オクタデシルアクリレート、オクタデシルメタクリレート、オクタデシルアクリルアミド、オクタデシルメタクリルアミド等を好ましく挙げられる。化3で表されるテローゲンとしては、Xがシリカゲルと直接反応し、結合する官能基であり、Yが連鎖移動定数の高い官能基が用いられる。XとYをつなぐスペイサーのアルキル鎖長(p)はとくに限定されないが、実質上、pが2~6のものが合成可能である。このような条件を満たす化3で表されるテローゲンとしては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを好ましく挙げられるが、シリカゲルを予めアミノ化した粒子に対しては、3

1-メルカプトブタン酸や5-メルカプトヘキサン酸などが、またシリカゲルを予めカルボキシル化やヒドロキシル化した粒子に対しては、3-メルカプトプロピルアミンや6-メルカプトヘキシルアミンなどが挙げられる。

【0014】本発明において、化1で表される重合物の重合度は少なくとも2~200でなければならない。好ましくは5~50の重合度が適しており、重合度5~50の重合物では側鎖であるR₂がよく分子配向し、結果として良好な分離能が得られる。重合度51~200の重合物も良く分子配向するが、一個の分子中の化1中の残基Xの割合が低下し、シリカゲルとの反応性が悪くなる。重合度201以上の重合物では、残基Xの割合が著しく低下するだけでなく、溶解性も減少するので、実質上、シリカゲルへの結合が不可能となる。重合度の調節は、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのごとく高い連鎖移動定数を有するメルカプト基をもつテローゲンを利用する場合には、テローゲンとタクソーゲンの混合モル比を調整することによって容易に達成できる。

【0015】本発明において、化1で表される重合物をシリカゲル粒子に担持させる方法は、大別して2通りある。化1で表される重合物のXがトリメトキシシリル基のように、直接シリカゲルのシラノール残基と反応する場合には、有機溶媒中にシリカゲルと担持させる重合物を混合し、緩やかにかけ混ぜながら60~80℃で12時間程度保つことによって重合物をシリカゲルに結合させることができる。有機溶媒としては、四塩化炭素、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが使用できる。一方、化1で表される重合物のXがカルボキシル基を含む場合には部分アミノ化シリカゲルを用い、また、化1で表される重合物のXがアミノ基やヒドロキシル基を含む場合には部分カルボキシル化シリカゲルを用いて、通常の縮合法により重合物をシリカゲルに結合させることができる。縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミドやジエチルリン酸シアニドなどが使用できる。

【0016】本発明の逆相分配クロマトグラフィー用充填剤は、分離性能を高めるために、担体となるシリカゲルは多孔質球状粒子であることが好ましい。この場合、球径は分離の目的に強く依存するが、分析を主とする利用の場合には、直径が数μm~10μmであり、粒度分布の狭いものが利用される。一方、高速大量分取を主とする利用の場合には、クロマトグラフィーにおける高流速特性を考慮して、より大きな粒径の粒子、例えば数10μmのものが利用される。

【0017】本発明の逆相分配クロマトグラフィー用充填剤は、通常の逆相分配クロマトグラフィー用シリカゲル系充填剤と同様にカラムに充填する方法等によって用いることができる。

【0018】

【本発明の効果】本発明の逆相分配クロマトグラフィー用充填剤は、芳香族性をもたない高度に分子配向した非極性相をシリカゲル上に担持させているため、従来の逆相分配クロマトグラフィー用充填剤と同様な分離を達成すると共に、非極性相の分子配向性を利用した分子の形状を識別する逆相分配クロマトグラフィーを提供することができる。更に、担持された非極性相は芳香族性を有しないために、溶質分子との好ましくない π - π 相互作用を示さない。更に、担持された非極性相は重合体であり、かつ同重合体の片方の末端がシリカゲルに結合した10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2599 2600 2601 2602 2603 2604 2605 2606 2607 2608 2609 2610 2611 2612 2613 2614 2615 2616 2617 2618 2619 2620 2621 2622 2623 2624 2625 2626 2627 2628 2629 2630 2631 2632 2633 2634 2635 2636 2637 2638 2639 2640 2641 2642 2643 2

| | 実 施 例 | | | | | |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| テロレーゲン (重量部) | 3-メタカブトプロ ビニルメトキシラン (18) | 3-メタカブトプロ ビニルメトキシラン (3) | 3-メタカブトプロ ビニルメトキシラン (2) | 3-メタカブトプロ ビニルメトキシラン (3) | 3-メタカブトプロ ビニルメトキシラン (0.5) | 3-メタカブトプロ ビニルメトキシラン (2.5) |
| タクソージェン (重量部) | オクタデシル アルコール (75) | オクタデシル アルコール (75) | オクタデシル アルコール (100) | ブチル アルコール (20) | ドデシル アルコール (55) | オクタデシル アルコール (125) |
| 溶剤 (重量部) | エタノール (800) | エタノール (640) | エタノール (640) | メタノール (200) | エタノール (500) | エタノール (960) |
| 重合温度 (°C) | 80 | 80 | 80 | 60 | 80 | 80 |
| 重合時間 (hr) | 6 | 6 | 9 | 6 | 6 | 12 |
| 重合体収量 (重量部) | 72 | 70 | 85 | 18 | 49 | 120 |
| 重 合 度 | 24.8 | 36.4 | 70.5 | 19.8 | 71.2 | 20.5 |
| 相転移温度 (°C) | 45.9 | 51.0 | 52.0 | <-20 | 5.5 | 62.5 |
| 略 号 | ODA _{2.5} | ODA _{3.6} | ODA _{7.1} | BA _{2.0} | DDMA _{7.1} | ODMAA _{2.0} |

【0022】得られたODA_nを重クロロホルムに溶かし、H-NMRにより平均重合度nを決定した。また、示差走査熱量分析により、ODA_nの相転移温度を決定した。得られたODA_nとシリカゲル（乾燥状態）を表2に示した混合比で四塩化炭素と共に三口丸底フラスコに入れた。これに攪拌シールと還流冷却管を付し、8

0℃の油浴に入れ、12時間攪拌した。攪拌終了後、G5ガラスフィルターで回収し、四塩化炭素で洗浄した後、ろ取によってODA_nを担持したシリカゲルを得た。元素分析により担持量を決定し、赤外吸収スペクトル及び示差走査熱量分析により、担持物の構造を確認した。

【0023】

* * 【表2】

| | 実 施 例 | | | | | |
|----------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | 1 | 4 | 5 | 6 | 7 | 10 |
| テロマー (重量部) | ODA ₂₅ (20) | BA ₂₀ (30) | DDMA ₇₁ (50) | ODMMA ₂₀ (68) | AODA ₂₀ (30) | CODA ₅₇ (60) |
| シリカゲル (重量部) | (12) | (15) | (30) | (25) | (15) | (30) |
| 溶剤 (重量部) | 四塩化炭素 (240) | 四塩化炭素 (240) | クロロホルム (800) | クロロホルム (2380) | テトラヒドフラン (2380) | テトラヒドフラン (4800) |
| 反応温度 (°C) | 80 | 80 | 60 | 60 | 30 | 30 |
| 反応時間 (hr) | 6 | 12 | 12 | 12 | 48 | 48 |
| 担持量 (重量部) | 3.2 | 4.2 | 7.5 | 4.1 | 3.9 | 4.2 |
| 略 号 | 粒子A | 粒子B | 粒子C | 粒子D | 粒子E | 粒子F |

【0024】実施例2～6

タクソージェンの種類及びその仕込み比、溶媒、反応温度等を表1に示す通り変えた以外は、実施例1と同様な方法で目的とする重合物を得た。重合物の略号は使用したタクソージェンの種類によって作成し、表1中に示した。尚、この略号において、nは平均重合度を表す。重合物のシリカゲル上への担持は、実施例1と同様な方法で重合物をシリカゲルに担持させた。

【0025】実施例7

テロージェンの種類及びその仕込み比、溶媒、反応温度等を表3に示す通り変えた以外は、実施例1と同様な方法で目的とする重合物を得た。重合物の略号は使用したテロージェンの種類によって作成し、表3中に表した。尚、この略号において、nは平均重合度を表す。

【0026】

【表3】

| | 実 施 例 | | | |
|----------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 |
| テローゲン (重量部) | 3-メルカプトプロピルアミン (3) | 3-メルカプトプロピルアミン (8.5) | 3-メルカプトプロピルアミン (2) | 3-メルカプトプロピルアミン (2) |
| タクソゲン (重量部) | オクタデシルアクリレート (50) | オクタデシルアクリレート (70) | オクタデシルアクリレート (100) | オクタデシルアクリレート (100) |
| 溶剤 (重量部) | エタノール (400) | ベンゼン (870) | ベンゼン (870) | エタノール (800) |
| 重合温度 (°C) | 80 | 75 | 75 | 80 |
| 重合時間 (hr) | 6 | 12 | 12 | 6 |
| 重合体収量 (重量部) | 36 | 77 | 72 | 54 |
| 重合度 | 19.7 | 8.0 | 42.7 | 57.3 |
| 相転移温度 (°C) | >80 | 42.2 | 50.1 | 50.3 |
| 略 号 | AODA ₂₀ | AODA ₈ | AODA _{4.1} | CODA _{5.7} |

【0027】得られた重合物と部分アミノ化シリカゲル（乾燥状態）を表2に示した混合比でテトラヒドロフランと共に三口丸底フラスコに入れた。これにジシクロヘキシルカルボジイミドを加え、攪拌シールと還流冷却管を付し、室温で24時間攪拌した。攪拌終了後、G5ガラスフィルターで回収し、テトラヒドロフランで洗浄した後、ろ取によって重合物を担持したシリカゲルを得た。元素分析により担持量を決定し、赤外吸収スペクトル及び示差走査熱量分析により、担持物の構造を確認した。

【0028】実施例8～10

テローゲンの種類及びその仕込み比、溶媒、反応温度等を表3に示す通り変えた以外は、実施例1と同様な方法で目的とする重合物を得た。重合物の略号は使用したテローゲンの種類によって作成し、表3中に示した。尚、この略号において、nは平均重合度を表す。重合物のシリカゲル上への担持は、重合物とシリカゲルの混合比および反応溶媒、温度等を表2に示す通り変えた以外は、実施例7と同様な方法で重合物をシリカゲルに担持させた。

【0029】試験例1

粒子D3、3g（乾燥状態）、1-ヘキサノール 15ml、クロロホルム 15mlを100mlビーカーに入れ、超音波洗浄器を用いて約15分間分散させた。こ

れを直径4.6mm、長さ30cmのステンレスカラムに接続したパッカーに入れ、空隙を1-ヘキサノールとクロロホルムの混合溶媒（1：1）で満たした後、流速8ml/minでクロロホルムを流した。圧力が450kg/cm²になるように流速を調整し、さらに30分間同圧力でクロロホルムを流した。カラムをパッカーから外しフィルターを付け、流速1ml/minで100mlのクロロホルム、100mlのメタノールを流して充填を完了した。サンプルとしてベンゼン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、オクチルベンゼンを用い、溶離液にメタノール/水（9：1）として液体クロマトグラフィーを実施した。図1に示すように、すべてのサンプルが完全に分離したクロマトグラムを得た。

【0030】試験例2

粒子Aを試験例1と同様な方法でカラムに充填した後、サンプルとして非平面性の α -テルフェニルと平面性のトリフェニレンを用い、溶離液にメタノールを用いて液体クロマトグラフィーを実施した。図2に示すように、2つのサンプルが完全に分離したクロマトグラムを得た。分離能の尺度となる α 値は4.5であった。

【0031】試験例3

試験例2で作製したカラムについて、サンプルとして多環芳香族性化合物としてベンゼン、ナフタレン、アント

30

40

50

ラセン、ビレン、トリフェニレンを用い、溶離液にメタノールを用いて液体クロマトグラフィーを実施した。図3に示すように、好ましくないピークテーリングはなく、すべてのサンプルが完全に分離できることを確認した。

【0032】試験例4

試験例2で作製したカラムについて、サンプルとしてアントラセンとトリフェニレンを用い、溶離液にメタノールを用いて温度を変えて液体クロマトグラフィーを実施した。その結果、保持時間に対する特殊な温度依存性を示すグラフ(図4)を得た。尚、保持時間が著しく変化する温度が、担持した非極性相の相転移温度に一致することを確認した。

【0033】比較例1

市販の逆相分配クロマトグラフィー用充填剤としてODSを用い、試験例4と同様な検討を行なった。o-ターフェニルとトリフェニレンの分離能 α 値はわずか1.4であった。

【0034】比較例2

市販の逆相分配クロマトグラフィー用充填剤としてODSを用い、試験例3と同様な検討を行なった。保持時間に対する直線的な温度依存性を示すグラフ(図5)を得

た。尚、使用したODSは、測定温度範囲内でまったく相転移挙動を示さないことを示差走査熱量分析により確認した。

【図面の簡単な説明】

【図1】粒子Dを用い、ベンゼン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、オクチルベンゼンの混合物の分離を試験した試験例1におけるクロマトグラムを示す。

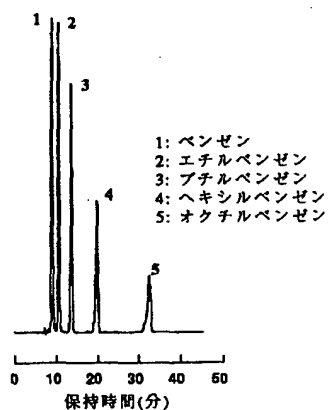
【図2】粒子Aを用い、o-ターフェニルとトリフェニレンの混合物の分離を試験した試験例2におけるクロマトグラムを示す。

【図3】粒子Aを用い、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビレン、トリフェニレンの混合物の分離を試験した試験例3におけるクロマトグラムを示す。

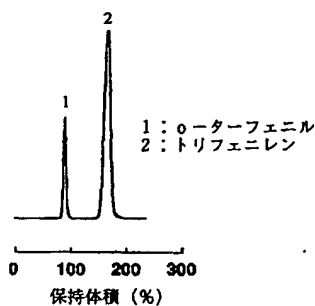
【図4】試験例4において、粒子Aのアントラセン及びトリフェニレンに対する保持能を温度に対してプロットした結果を示す。図中の T_c は粒子Aの相転移温度を示す。

【図5】比較例2において、ODSのアントラセン及びトリフェニレンに対する保持能を温度に対してプロットした結果を示す。

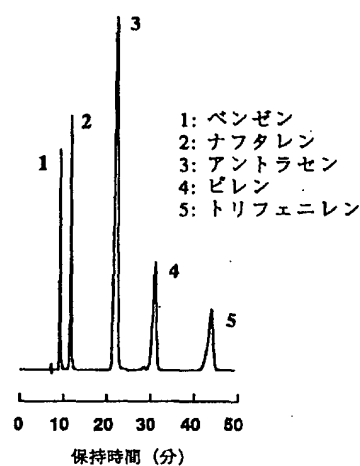
【図1】



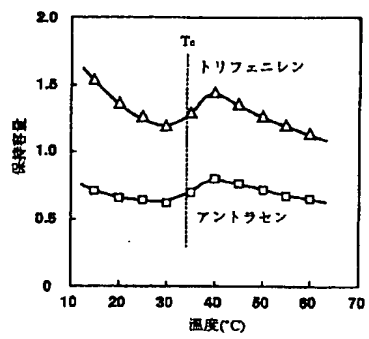
【図2】



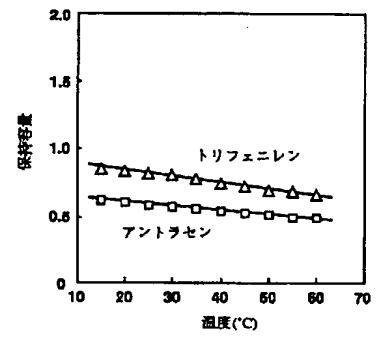
【図3】



【図4】



【図5】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-005161

(43)Date of publication of application : 10.01.1995

(51)Int.Cl.

G01N 30/48
C08L 83/10

(21)Application number : 04-326039

(71)Applicant : HIRAYAMA CHUICHI
IHARA HIROTAKA

(22)Date of filing : 10.11.1992

(72)Inventor : HIRAYAMA CHUICHI
IHARA HIROTAKA
MUKAI TATSUYA

(54) FILLER FOR HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a filler for reversed phase distribution chromatography for identifying the molecular profile without using the nonpolar aromaticity by a constitution wherein a copolymer, which can be represented by a chemical structural formula, is bonded to a silica gel through terminal X.

CONSTITUTION: The filter for reverse phase distribution chromatography has no aromaticity and accomplishes separation by carrying the nonpolarity of high molecular orientation on a silica gel. Consequently, a reversed phase chromatography for identifying the molecular profile through the use of molecular orientation of nonpolar phase is obtained. Since the nonpolar phase being carried has no aromaticity, undesired π - π interaction with salute molecule does not take place. Furthermore, since the nonpolar phase to be carried is a copolymer having a functional group X at one end thereof coupled with the silica gel, flexibility is provided and the extent of molecular orientation varies with the temperature. The holding time of solute can be controlled according to the variation of molecular orientation and the temperature is regulated to shorten the time required for analysis.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

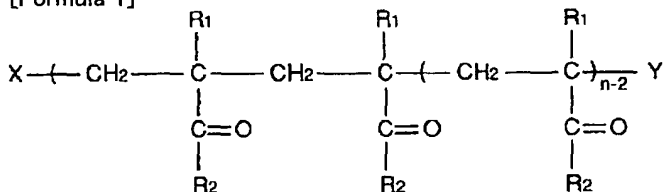
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The silica gel particle which the polymer which consists of a general formula (** 1) combined through X of an end.

[Formula 1]



[Claim 2] The particle according to claim 1 which n in ** 1 becomes from 2-200.

[Claim 3] The particle according to claim 1 whose m R₂ in ** 1 is 3-21 at least including three mCH(s) (CH₂) in the chemical structure.

[Claim 4] The particle according to claim 1 whose R₁ in ** 1 is a hydrogen atom or a methyl group.

[Translation done.]

** means Formula.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the new bulking agent for reversed phase partition chromatographies.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, in analysis of an organic compound, physic, food, etc., separation, etc., it goes across liquid chromatography broadly and it is used. Especially a reversed phase partition chromatography has the wide range of the target compound, and the mechanism of separation attracts attention as a method excellent in eye a simple hatchet. As a bulking agent for the conventional reversed phase partition chromatographies, the bulking agent un-polarized by the octyl machine or the octadecyl machine, for example in the silica gel front face is known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in a bulking agent like the aforementioned silica gel particle, since separation was performed only using the polar difference between the nonpolar phases and elution phases which were introduced on silica gel, when the polarity of the quality of a separation object was mutually similar, there was a fault which cannot attain good separation. Moreover, the superfluous maintenance to a bulking agent was observed, in order to shorten analysis time in this case, the special separation operation called gradient elution was needed for the case where the polarity of the quality of a separation object differs remarkably, or the low case, and there was also a trouble that operation became complicated in them.

[0004] On the other hand, it considers as the method of un-polarizing silica gel, and the example which introduced the molecule with upright aromaticity like a biphenyl machine is reported, and in this case, separation discriminates the aromaticity of not only a polar difference but a molecule, and the difference of a configuration, and is performed. However, generally, the aromaticity of a bulking agent causes peak tailing in a chromatography, and is made not desirable. For example, the styrene-divinylbenzene copolymer particle with high aromaticity is known as a bulking agent for liquid chromatography, and the use as a bulking agent for reversed phase partition chromatographies of a certain thing is extremely limited for the use as an ion exchanger or a bulking agent for gel permeation chromatographies. This is because peak tailing based on the pi-pi interaction between the aromaticity of a styrene-divinylbenzene copolymer and the pi electron of a solute often poses a problem.

[0005] The purpose of this invention is to offer the bulking agent for reversed phase partition chromatographies which discriminates the configuration of a molecule, without using the nonpolar phase of aromaticity. This is attained when the nonpolar phase supported by silica gel has molecular orientation nature. The nonpolar phase supported is a polymerization object and another purpose of this invention is to offer the bulking agent which the end of one of the two of this polymerization object combined with silica gel.

[0006]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, it is a general formula (** 1).

[Formula 1] (R1 shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R2 -- at least (CH2) -- mCH3 -- containing -- m -- 3-21 -- 8-21 are shown preferably n -- 2-200 -- 5-50 are shown preferably The bulking agent for reversed phase partition chromatographies which the polymerization object expressed combined with silica gel through X of an end is offered.

[0007] Hereafter, this invention is explained still in detail. The bulking agent for reversed phase partition chromatographies of this invention is a bulking agent with which the polymerization object which can express with ** 1 is obtained by making it combine with silica gel through X of an end.

[0008] R1 in ** 1 is a hydrogen atom or a methyl group. R2 is a substituent containing the alkyl group to carbon numbers 4-22. Since the hydrophobic property is too small when the carbon number of the above R2 is less than four, maintenance capacity becomes small as a bulking agent for reversed phase partition chromatographies, and separability ability is not bad desirable. Moreover, although the molecular orientation nature between R2 becomes high and separability also becomes high as a result so that a carbon number is large, acquisition of a raw material is difficult, since the above R2 has the too high melting point, it has problems -- it is hard to obtain a polymerization object -- and a 23 or more-carbon number compound is deficient in it to practicality. As R2 expressed with the aforementioned general formula (** 1) For example, a butyloxy machine, a hexyloxy machine, an octyloxy machine, a decyloxy machine, A dodecyloxy machine, a tetradecyl oxy-basis, a hexadecyl oxy-basis, The ester residues and butylamino machines of long-chain alcohol, such as an octadecyloxy machine, A hexylamino machine, the octyl amino group, the desyl amino group, a dodecylamino machine, The amide residue by long-chain amines, such as a tetradecyl amino group, a hexadecyl amino group, and an octadecylamino machine, etc. can be mentioned preferably, and it can use as independent or mixture on the occasion of use.

[0009] As for X in ** 1, what is a functional group for combining with silica gel the polymerization object expressed with ** 1, for example, reacts with direct silica gel like a propyl trimethoxysilyl machine, and is combined is good. However, the substituent which contains silica gel, and contains a carboxyl group, and a hydroxyl and the amino group in Above X beforehand when having hydroxylated, amination or the carboxylation, and can be used, and the polymerization object expressed with ** 1 in this case using a condensing agent like a dicyclohexylcarbodiimide can be combined with silica gel. If especially Y in ** 1 is a residue which does not affect a chromatography property, it will not interfere, and a hydrogen atom is mentioned preferably.

[0010] In this invention, the polymerization object expressed with ** 1 makes TAKUSOGEN the monomer expressed with ** 2 which fulfills the conditions of the above R1 and R2 </SUB> the simplest, and is obtained by the

telomerization method using the telogen expressed with ** 3.

[0011]

[Formula 2] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{CO}-\text{R}_2$ [0012]

[Formula 3] $\text{X}-(\text{CH}_2)_p-\text{Y}$ [0013] As TAKUSOGEN expressed with ** 2 which fulfills the conditions of the above R1 and R2 Butyl acrylate, butyl methacrylate, a butyl acrylamide, Butyl methacrylamide, hexyl acrylate, hexyl methacrylate, A hexyl acrylamide, hexyl methacrylamide, octyl acrylate, Octyl methacrylate, an octyl acrylamide, octyl methacrylamide, Decyl acrylate, desyl methacrylate, a desyl acrylamide, Desyl methacrylamide, dodecylacrylate, dodecyl methacrylate, A dodecyl acrylamide, dodecyl methacrylamide, tetradecyl acrylate, Tetradecyl methacrylate, a tetradecyl acrylamide, tetradecyl methacrylamide, Hexadecyl acrylate, hexadecyl methacrylate, a hexadecyl acrylamide, Hexadecyl methacrylamide, octadecyl acrylate, octadecyl methacrylate, an octadecyl acrylamide, octadecyl methacrylamide, etc. can be mentioned preferably. As a telogen expressed with ** 3, X carries out a direct reaction to silica gel, it is the functional group which can be combined and the high functional group of a chain transfer constant is used for Y. Although especially the alkyl chain length (p) of the spacer which connects X and Y is not limited, p can compound the thing of 2-6 on parenchyma. As a telogen expressed with ** 3 which fulfills such conditions, although 3-mercapto propyltrimethoxysilane can be mentioned preferably, to the particle which aminated silica gel beforehand, 3-mercapto butanoic acid, 5-mercapto hexanoic acid, etc. are beforehand mentioned for 3-mercapto propylamine, 6-mercapto HEKIKI sill amine, etc. to the carboxylation or the hydroxylated particle again in silica gel.

[0014] In this invention, the polymerization degree of the polymerization object expressed with ** 1 must be 2-200 at least. The polymerization degree of 5-50 is preferably suitable, by the polymerization object of polymerization degree 5-50, R2 which is a side chain improves molecular orientation, and separability good as a result is obtained. Although molecular orientation is also improved the polymerization object of polymerization degree 51-200, the rate of the residue X in ** 1 in the molecule of a piece falls, and reactivity with silica gel becomes bad. By the with a polymerization degree of 201 or more polymerization object, since solubility also decreases, the rate of Residue X not only falls remarkably, but becomes uncombinable to silica gel on substance. Regulation of polymerization degree can be easily attained by adjusting the mixed mole ratio of a telogen and TAKUSOGEN, when using a telogen with the sulfhydryl group which has a chain transfer constant high like 3-mercapto propyltrimethoxysilane.

[0015] In this invention, the method of making a SHIRIGAGERU particle supporting the polymerization object expressed with ** 1 is divided roughly, and there are two kinds. When X of a polymerization object expressed with ** 1 can react with the silanol residue of direct SHIRIGAGERU like a trimethoxysilyl machine, a polymerization object can be combined with silica gel by mixing with silica gel the polymerization object made to support, and keeping it loose at 60-80 degrees C with scrambling into an organic solvent, for about 12 hours. A carbon tetrachloride, chloroform, a tetrahydrofuran, a dioxane, etc. can be used as an organic solvent. When X of a polymerization object expressed with ** 1 on the other hand, using partial amination silica gel when X of a polymerization object expressed with ** 1 contains a carboxyl group contains the amino group and a hydroxyl, a polymerization object can be combined with silica gel by the usual condensing method using partial carboxylation silica gel. A dicyclohexylcarbodiimide, a diethyl phosphoric-acid cyanide, etc. can be used as a condensing agent.

[0016] In order that the bulking agent for reversed phase partition chromatographies of this invention may raise separability ability, as for the silica gel used as support, it is desirable that it is a porosity spherical particle. In this case, although a spherical diameter depends for the purpose of separation strongly, in the use which is mainly concerned with analysis, a diameter is several micrometers - 10 micrometers, and the narrow thing of particle size distribution is used. On the other hand, in the use which is mainly concerned with high-speed extensive preparative isolation, in consideration of the high rate-of-flow property in a chromatography, the particle of a bigger particle size, for example, several 10-micrometer thing, is used.

[0017] The bulking agent for reversed phase partition chromatographies of this invention can be used by the method of filling up a column like the usual silica gel system bulking agent for reversed phase partition chromatographies etc.

[0018]

[Effect of the Invention] It can offer the reversed phase partition chromatography which discriminates the configuration of a molecule where the molecular orientation nature of a nonpolar phase was used while it attains the same separation as the conventional bulking agent for reversed phase partition chromatographies, since the bulking agent for reversed phase partition chromatographies of this invention is making the nonpolar phase without aromaticity which carried out molecular orientation highly support on silica gel. Furthermore, since the supported nonpolar phase does not have aromaticity, it does not show the pi-pi interaction with a solute molecule which is not desirable. Furthermore, the supported nonpolar phase is a polymerization object, and since the end of one of the two of this polymerization object combined and makes it silica gel, it has flexibility, therefore it shows change of the degree of molecular orientation accompanying temperature. Analysis time can be shortened by adjusting temperature, without using special gradient melting also in a solute as can control the holding time of a solute, therefore shows superfluous maintenance, if change of this degree of molecular orientation is used.

[0019]

[Example] Hereafter, although an example, the example of an examination, and the example of comparison explain this invention still in detail, this invention is not limited to these.

[0020] An example 1 RUAKURI rate (TAKUSOGEN) and 3-mercapto propyltrimethoxysilane (telogen) were put in with ethanol, and it stirred for 10 minutes, introducing nitrogen gas. Next, the azobisisobutyronitril was added as an initiator and radical telomerization was performed in the preparation ratio of the telogen shown in Table 1, and TAKUSOGEN on 80 degrees C and the conditions of 6 hours under nitrogen gas atmosphere. It cooled radiationally to the room temperature, the sludge was carried out the ** exception on the G-5 glass filter, and washing and the polymerization object which is made to carry out reduced pressure drying and is made into the purpose were fully obtained with the methanol and the acetone. This polymerization object is hereafter abbreviated to ODA_n. In addition, in this cable address, n expresses average degree of polymerization.

[0021]

[Table 1]

| | 実 施 例 | | | | | |
|------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| テロージェン (重量部) | 3-メルカプトプロ ピロトリメトキシラン (18) | 3-メルカプトプロ ピロトリメトキシラン (3) | 3-メルカプトプロ ピロトリメトキシラン (2) | 3-メルカプトプロ ピロトリメトキシラン (3) | 3-メルカプトプロ ピロトリメトキシラン (0.5) | 3-メルカプトプロ ピロトリメトキシラン (2.5) |
| タクソージェン (重量部) | オクタデシル アクリレート (75) | オクタデシル アクリレート (75) | オクタデシル アクリレート (100) | ブチル アクリレート (20) | ドデシル メタクリレート (55) | オクタデシル メタクリレート (125) |
| 溶剤 (重量部) | エタノール (800) | エタノール (640) | エタノール (640) | メタノール (200) | エタノール (500) | エタノール (960) |
| 重合温度 (°C) | 80 | 80 | 80 | 60 | 80 | 80 |
| 重合時間 (hr) | 6 | 6 | 9 | 6 | 6 | 12 |
| 重合体収量 (重量部) | 72 | 70 | 85 | 18 | 49 | 120 |
| 重合度 | 24.8 | 36.4 | 70.5 | 19.8 | 71.2 | 20.5 |
| 相転移温度 (°C) | 45.9 | 51.0 | 52.0 | <-20 | 5.5 | 62.5 |
| 略 号 | ODA ₂₅ | ODA ₃₆ | ODA ₇₁ | BA ₂₀ | DDMA ₇₁ | ODMA ₂₀ |

[0022] Obtained ODAn was melted with heavy chloroform and H-NMR determined average degree of polymerization n. Moreover, differential scanning calorimetric analysis determined the phase transition temperature of ODAn. It put into the 3 mouth round bottom flask with the carbon tetrachloride with the mixing ratio which showed obtained ODAn and silica gel (dryness) in Table 2. The churning seal and the reflux cooling pipe were given to this, and it put into the 80-degree C oil bath, and agitated for 12 hours. It collected by G5 glass filter after the churning end, and after the carbon tetrachloride washed, the silica gel which supported ODAn by **** was obtained. Elemental analysis determined the amount of support and the structure of a support object was checked by the infrared absorption spectrum and differential scanning calorimetric analysis.

[0023]

[Table 2]

| 実 施 例 | | | | | | |
|----------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | 1 | 4 | 5 | 6 | 7 | 10 |
| テロマー (重量部) | ODA ₂₅ (20) | BA ₂₀ (30) | DDMA ₇₁ (50) | ODMMA ₂₀ (68) | AODA ₂₀ (30) | CODA ₅₇ (60) |
| シリカゲル (重量部) | (12) | (15) | (30) | (25) | (15) | (30) |
| 溶剤 (重量部) | 四塩化炭素 (240) | 四塩化炭素 (240) | クロロホルム (800) | クロロホルム (2380) | テトラヒド・ロラン (2380) | テトラヒド・ロラン (4800) |
| 反応温度 (°C) | 80 | 80 | 60 | 60 | 30 | 30 |
| 反応時間 (hr) | 6 | 12 | 12 | 12 | 48 | 48 |
| 担持量 (重量部) | 3.2 | 4.2 | 7.5 | 4.1 | 3.9 | 4.2 |
| 略 号 | 粒子A | 粒子B | 粒子C | 粒子D | 粒子E | 粒子F |

[0024] The polymerization object made into the purpose by the same method as an example 1 was obtained except having changed as the kind of an example 2 - 6 taxi sow gene and its preparation ratio, a solvent, reaction temperature, etc. were shown in Table 1. the cable address of a polymerization object — use — taxi the bottom — a sow — a gene — it created according to the kind and was shown all over Table 1 In addition, in this cable address, n expresses average degree of polymerization. Support of a up to [the silica gel of a polymerization object] made silica gel support a polymerization object with the same method as an example 1.

[0025] The polymerization object made into the purpose by the same method as an example 1 was obtained except having changed as the kind of example 7 telogen and its preparation ratio, a solvent, reaction temperature, etc. were shown in Table 3. The cable address of a polymerization object was created according to the kind of used telogen, and was expressed all over Table 3. In addition, in this cable address, n expresses average degree of polymerization.

[0026]

[Table 3]

| | 実 施 例 | | | |
|------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 |
| テロージェン (重量部) | 3-メルカプトプロピルアミン (3) | 3-メルカプトプロピルアミン (8.5) | 3-メルカプトプロピルアミン (2) | 3-メルカプトプロピルアミン (2) |
| タクソージェン (重量部) | オクタデシルアクリレート (50) | オクタデシルアクリレート (70) | オクタデシルアクリレート (100) | オクタデシルアクリレート (100) |
| 溶剤 (重量部) | エタノール (400) | ベンゼン (870) | ベンゼン (870) | エタノール (800) |
| 重合温度 (°C) | 80 | 75 | 75 | 80 |
| 重合時間 (hr) | 6 | 12 | 12 | 6 |
| 重合体収量 (重量部) | 36 | 77 | 72 | 54 |
| 重合度 | 19.7 | 8.0 | 42.7 | 57.3 |
| 相転移温度 (°C) | >80 | 42.2 | 50.1 | 50.3 |
| 略 号 | AODA ₂₀ | AODA ₈ | AODA ₄₁ | CODA ₅₇ |

[0027] It put into the 3 mouth round bottom flask with the tetrahydrofuran with the mixing ratio which showed the obtained polymerization object and partial amination silica gel (dryness) in Table 2. The JIJKURO hexyl carbodiimide was added to this, the churning seal and the reflux cooling pipe were attached, and it agitated at the room temperature for 24 hours. It collected by G5 glass filter after the churning end, and after washing by the tetrahydrofuran, the silica gel which supported the polymerization object by **** was obtained. Elemental analysis determined the amount of support and the structure of a support object was checked by the infrared absorption spectrum and differential scanning calorimetric analysis.

[0028] The polymerization object made into the purpose by the same method as an example 1 was obtained except having changed as the kind of eight to example 10 telogen and its preparation ratio, a solvent, reaction temperature, etc. were shown in Table 3. The cable address of a polymerization object was created according to the kind of used telogen, and was shown all over Table 3. In addition, in this cable address, n expresses average degree of polymerization. Support of a up to [the silica gel of a polymerization object] made silica gel support a polymerization object with the same method as an example 7 except having changed as the mixing ratio of a polymerization object and silica gel and a reaction solvent, temperature, etc. were shown in Table 2.

[0029] Example of examination 1 particle D3.3g (dryness), 1-hexanol 15ml, chloroform 15ml was put into 100ml beaker, and it was made to distribute for about 15 minutes using an ultrasonic washer. After putting into the packer which connected this to the stainless steel column with a diameter [of 4.6mm], and a length of 30cm and filling an opening with the mixed solvent (1:1) of 1-hexanol and chloroform, chloroform was poured by rate-of-flow 8 ml/min. The rate of flow was adjusted so that a pressure might become 450 kg/cm², and ROROHORUMU was passed by this pressure for 30 more minutes. The column was removed from the packer, the filter was attached, 100ml chloroform and the 100ml methanol were poured by rate-of-flow 1 ml/min, and restoration was completed. Liquid chromatography was carried out as a methanol/water (9:1) to the eluate, using benzene, ethylbenzene, a butylbenzene, hexyl benzene, and octyl benzene as a sample. As shown in drawing 1, all the samples obtained the chromatogram separated completely.

[0030] After filling up the example of examination 2 particle A with the same method as the example 1 of an examination into a column, using o-terphenyl of non-smoothness, and the triphenylene of smoothness as a sample, the methanol was used for the eluate and liquid chromatography was carried out. As shown in drawing 2, two samples obtained the chromatogram separated completely. alpha value used as the scale of separability was 4.5.

[0031] About the column produced in the example 2 of example of examination 3 examination, using benzene, naphthalene, an anthracene, a pyrene, and triphenylene as a polycyclic aromaticity compound, as a sample, the methanol was used for the eluate and liquid chromatography was carried out. As shown in drawing 3, there is no peak tailing which is not desirable and it checked that all samples could dissociate completely.

[0032] About the column produced in the example 2 of example of examination 4 examination, the methanol was used for the eluate, temperature was changed, using an anthracene and triphenylene as a sample, and liquid chromatography was carried out. Consequently, the graph (drawing 4) which shows the special temperature dependence to the holding time was obtained. In addition, the temperature from which the holding time changes remarkably checked that it was in agreement with the phase transition temperature of the supported nonpolar phase.

[0033] The same examination as the example 4 of an examination was performed using ODS as a bulking agent for reversed phase partition chromatographies of example of comparison 1 marketing. The separability alpha value of o-terphenyl and triphenylene was only 1.4.

[0034] The same examination as the example 3 of an examination was performed using ODS as a bulking agent for reversed phase partition chromatographies of example of comparison 2 marketing. The graph (drawing 5) which shows the linear temperature dependence to the holding time was obtained. In addition, used ODS checked that phase transition behavior was not shown at all within a measurement temperature requirement by differential scanning calorimetric analysis.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The chromatogram in the example 1 of an examination which examined separation of the mixture of benzene, ethylbenzene, a butylbenzene, hexyl benzene, and octyl benzene is shown using Particle D.

[Drawing 2] The chromatogram in the example 2 of an examination which examined separation of o-terphenyl and the mixture of triphenylene is shown using Particle A.

[Drawing 3] The chromatogram in the example 3 of an examination which examined separation of benzene, naphthalene, an anthracene, a pyrene, and the mixture of triphenylene is shown using Particle A.

[Drawing 4] In the example 4 of an examination, the result which plotted the maintenance ability to the anthracene and triphenylene of Particle A to temperature is shown. Tc in drawing shows the phase transition temperature of Particle A.

[Drawing 5] In the example 2 of comparison, the result which plotted the maintenance ability to the anthracene and triphenylene of ODS to temperature is shown.

[Translation done.]